

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 24 JUL 2000

WIPO

PCT

DE 00/1259

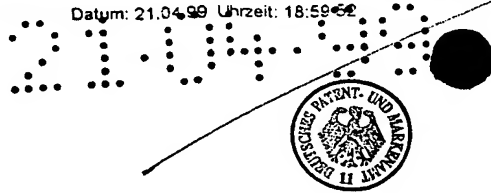
4  
**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 18 133.0  
**Anmeldetag:** 21. April 1999  
**Anmelder/Inhaber:** PPG Industries Lacke GmbH, Wuppertal/DE  
**Bezeichnung:** Polymer  
**IPC:** C 08 F 283/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 7. Juli 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agungs...



183/98004-1  
21. April 1999

## Z u s a m m e n f a s s u n g

Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung ggf. zusammen mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung zusammen in Gegenwart eines Polyesterpolyols durchgeführt wird; und in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des erhaltenen Produkts mit mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung ggf. zusammen mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung durchgeführt wird; gefolgt von einer Umsetzung des erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer; sowie dessen Verwendung.

21.04.99

183/98004-1  
21. April 1999

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere sowie deren Verwendung, insbesondere auf dem Gebiet der Automobilserienlackierung.

Eine konventionelle Autolackschicht nach dem sogenannten "Basislack/Klarlackverfahren" mit ausreichender Steinschlagfestigkeit und gutem UV-Schutz besteht im allgemeinen aus insgesamt vier voneinander unterschiedlichen Schichten (Vierschichtaufbau). Diese vier Schichten werden nacheinander in getrennten Lackieranlagen aufgetragen.

Die erste, direkt auf dem Autoblech befindliche Schicht ist eine elektrophoretisch aufgetragene Schicht (Electrocoatschicht, KTL-Schicht), die durch Elektrotauchlackierung - hauptsächlich kathodische Tauchlackierung (KTL) - zwecks Korrosionsschutz aufgebracht und anschließend eingebrannt wird.

Die zweite, auf der Electrocoatschicht befindliche und etwa 30 bis 40 µm dicke Schicht ist eine sogenannte Füllerschicht, die einerseits Schutz gegen mechanische Angriffe (Steinschlagschutzfunktion) bietet, andererseits die rauhe Oberfläche der Rohkarosserie für die nachfolgende Decklackierung glättet, kleinere Unebenheiten ausfüllt und die elektrophoretisch abgeschiedene Schicht (KTL-Schicht) vor der natürlichen UV-Strahlung schützt. Diese Schicht wird größtenteils durch Applikation eines Einbrennlackes, mit elektrostatischen Hochrotationsglocken und anschließendem Einbrennvorgang bei Temperaturen über 130 °C erzeugt.

Die dritte, auf der Füllerschicht befindliche Schicht ist die Basislackschicht, die durch entsprechende Pigmente der Karosserie die gewünschte Farbe gibt. Der Basislack wird im herkömmlichen Spritzverfahren aufgetragen. Die Schichtdicke dieser herkömmlichen Basislackschicht liegt je nach Farbton zwischen etwa 12 bis 25 µm. Meistens wird diese Schicht, besonders bei Metallic-Effektlacken, in zwei Verfahrensschritten aufgebracht. In einem ersten Schritt erfolgt die Auftragung mittels elektrostatischer Hochrotationsglocken, gefolgt von einem zweiten Auftrag mittels pneumatischer Zerstäubung. Diese Schicht wird (bei Verwendung von wässrigem Basislack) mit Infrarotstrahlern und/oder durch Warmluftkonvektion zwischengetrocknet.

Die vierte und oberste, auf der Basislackschicht befindliche Schicht ist die Klarlack-schicht, die meistens in einem Auftrag durch elektrostatische Hochrotationsglocken

21.04.99

- 2 -

aufgetragen wird. Sie verleiht der Karosserie den gewünschten Glanz und schützt den Basislack vor Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Salzwasser, etc.). Anschließend werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt.

Im Hinblick auf den Umweltschutz werden immer mehr Automobilserienlacke auf Wasserbasis verwendet. Wäßrige Automobilserienlacke sind bestens eingeführt und aus der industriellen Anwendung nicht mehr wegzudenken, nicht nur aus Gründen des Umweltschutzes. Wäßrige Lacksysteme sind inzwischen nicht mehr nur das notwendige Übel, sondern stellen technologisch und vom Potential der Möglichkeiten eine ernst zu nehmende Alternative dar. Gleichwohl sind die Anforderungen in den letzten Jahren erheblich angestiegen. Die Notwendigkeit zur Steigerung der Produktivität bei gleichzeitiger weiterer Erniedrigung der Emissionswerte stellt neue Anforderungen an wäßrige Basislacksysteme. Insbesondere zu nennen ist die Verträglichkeit mit emissionsarmen Klarlacken (Pulver, Wasserklarlack, Pulverslurry) und die wegen kürzerer Verarbeitungszyklen notwendige Steigerung der Applikationssicherheit. So ist es z.B. sehr schwierig, mit einem Wasserbasislack des Stands der Technik, zusammen mit einem Pulverklarlack, die geforderten Haftungseigenschaften zu erreichen. Insbesondere die Verträglichkeit mit Klarlacken auf Basis von Pulverslurry stellen besonders hohe Anforderungen an wäßrige Basislacke. Unter dem Begriff Pulverslurry wird eine Suspension aus Lackteilchen und Wasser verstanden, die üblicherweise aus 60 bis 70 Gew.-% Wasser und 30 bis 40 Gew.-% Festkörper besteht. Solche Zusammensetzungen sind beispielsweise aus der DE 196 13 547 C2 und DE 196 18 657 A1 bekannt. Die Verwendung einer solchen Pulverslurry zeichnet sich durch eine besonders einfache Applikation der entsprechenden Lacke aus. So kann ein solcher Lack mit einer herkömmlichen Spritzpistole aufgetragen werden; d.h. daß auf den Einsatz von speziell abgetrennten Elektrostat-Lackiervorrichtungen, wie sie für die Lackierung mit Pulverlacken notwendig sind, verzichtet werden kann. Ein unerwünschter Effekt, der bei der Verwendung herkömmlicher Basislacke auf Wasserbasis unter einer Klarlackschicht aus Pulverslurry beobachtet wird, ist das sogenannte "mud-cracking". Mit dieser Bezeichnung wird ein Oberflächenzustand der ausgehärteten Lackoberfläche beschrieben, der auf ein Reißen der Lackschichten zurückzuführen ist und mit dem Aussehen eines ausgetrockneten Wüstenbodens vergleichbar ist.

Des weiteren ist bei einem wäßrigen Metallbasislack die sogenannte "Gasungsstabilität" besonders wichtig. Der Ausdruck "Gasungsstabilität" bezeichnet die Eigenschaft



- 3 -

eines ungeschützte Aluminiumteilchen enthaltenden Metallic-Effektlackes, bei dem die Aluminiumteilchen nicht mit dem Lösemittel Wasser unter Bildung von Wasserstoff reagieren.

Eine Möglichkeit der Beeinflussung dieser Eigenschaft ist die Verwendung von speziellen, besonders behandelten Aluminiumbronzen (EP-0 321 470). Solche Aluminiumbronzen sind teurer, weniger brillant und können unerwünschte Eigenschaften in das System einbringen, wie z.B. eine erhöhte Neigung zur Agglomeratbildung.

Eine andere Möglichkeit die Gasung zu verhindern ist der Zusatz entsprechender Additive (EP-0 206 615 B1 und EP-0 238 222 B1). In vielen Fällen handelt es sich um Additive, die neben ihren erwünschten Wirkungen auch negative Eigenschaften in das System einbringen können.

Aufgrund des gesteigerten Anforderungsprofils an einen in der Automobilindustrie verwendbaren wäßrigen Basislack kommen den rheologischen Eigenschaften eines solchen eine erhöhte Bedeutung zu.

Unter dem Begriff "rheologische Eigenschaften" wird verstanden, daß der Lack einerseits beim Spritzvorgang, also bei hohen Schergeschwindigkeiten, eine so niedrige Viskosität hat, daß er leicht zerstäubt werden kann, und andererseits beim Auftreffen auf dem Substrat, also bei niedrigen Schergeschwindigkeiten, eine so hohe Viskosität hat, daß er genügend standfest ist und keine Läuferbildung zeigt. Auch die Ausbildung eines ausgeprägten Metallic-Effektes hängt mit diesen Eigenschaften zusammen.

Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften und zur besseren Ausbildung des Metallic-Effektes werden besondere Additive beschrieben (EP-0 281 936). Hierbei handelt es sich um spezielle Schichtsilikate, die beträchtliche Mengen an Alkali- oder Erdalkalitionen enthalten. Diese Ionen führen oft wegen ihrer wasseranziehenden Wirkung zu einer schlechten Schwitzwasserbeständigkeit im Gesamtaufbau einer Automobilbeschichtung.

Daher ist es ein Bestreben der Lackhersteller, solche Additive nach Möglichkeit zu vermeiden und als Bindemittel solche Polymere zu verwenden, die die gewünschten Eigenschaften von sich aus mitbringen, sogenannte "maßgeschneiderte" Polymere.

Einer der wichtigsten Vertreter dieser Spezies sind wäßrige Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen.

21.04.99

- 4 -

So beschreibt die EP-0 502 934 eine Mikrogeldispersion. Diese dient sowohl zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, als auch für eine Erhöhung der Gasungsstabilität von wässrigen Metallicbasislacken. Die Herstellung dieser Mikrogeldispersionen erfolgt durch eine einstufige Polykondensation eines Polyesterpolyols mit einem Aminoplastharz (Melaminharz) in wässriger Phase.

Die Verwendung dieses Mikrogels in Basislacken bei der Lackierung von Automobilkarosserien hat aber den Nachteil, daß die Haftung zwischen der Basislacksschicht und einer darauf befindlichen, aus einem Pulverklarlack oder einer Pulverklarlackslurry aufgetragenen Klarlacksschicht nicht den von der Automobilindustrie vorgeschriebenen Anforderungen entspricht.

Ferner sind aus der DE 195 04 015 A1 Mikrogele bekannt, die durch Polymerisation einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung (Polyacrylat) mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters hergestellt werden. Der Polyester wirkt hierbei als Emulgator und Stabilisator.

Diese Mikrogele haben den Nachteil, daß die rheologischen Eigenschaften dieser Lacke nicht mehr den gesteigerten Anforderungen der Automobilindustrie entsprechen. Dies zeigt sich besonders deutlich hinsichtlich der Anforderungen an die Viskosität einerseits und an die Standsicherheit andererseits.

So ist es unter Verwendung dieser Mikrogele nicht möglich, einen wässrigen Basislack bereitzustellen, der bei einer Schergeschwindigkeit von  $1.000 \text{ s}^{-1}$  eine Viskosität von maximal  $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  hat und dabei so standfest ist, daß die notwendigen Schichtdicken von  $20 - 30 \text{ }\mu\text{m}$  (in Abhängigkeit des jeweiligen Farbtons) läuferfrei erreicht werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Polymers, das bei Verwendung in farbgebenden oder farblosen Beschichtungsmittelzubereitungen, insbesondere in Basislacken und Klarlacken für die Automobilindustrie, diesen Zubereitungen sowohl die erforderlichen rheologischen Eigenschaften, die dekorativen Eigenschaften, die Gasungsstabilität, als auch die notwendige Haftung unter einem Lack auf Basis von Pulver oder Pulverslurry verleiht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus

21.04.99

- 5 -

- i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
  - ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;
- in Gegenwart eines Polyesterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird; und
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
    - iii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Diese Aufgabe wird ebenso gelöst durch ein Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus
    - i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;in Gegenwart eines Polyesterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird; und
  - b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
    - ii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
    - iii) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

21.04.99

- 6 -

Gleichermaßen wird die Aufgabe durch ein Polymer gelöst, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
    - i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
    - ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;in Gegenwart eines Polyesterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird; und
  - b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
    - iii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
    - iv) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iv) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Eine weitere erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist durch ein Polymer gegeben, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
  - i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;in Gegenwart eines Polyesterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird; und
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
  - ii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;



21.04.99

- 7 -

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (ii) 100 Gew.-% beträgt;  
gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Diese Polymere haben gegenüber den Mikrogelen des Standes der Technik den Vorteil, daß sie einem Metallbasislack eine hervorragende Gasungsstabilität sowie ausgezeichnete rheologische Eigenschaften verleihen, wobei es mit diesem Metallbasislack erstmals möglich ist, in herkömmlichen Mehrschichtlackierungen von Automobilen unter einer Klarlackschicht aus einem Pulverklarlack oder einem Pulverslurryklarlack eine ausreichende Haftung und Schweißwasserbeständigkeit zu erzielen, ohne daß bei Verwendung einer Pulverklarlackslurry der sogenannte "mud-cracking"-Effekt auftritt. Die rheologischen Eigenschaften der unter Verwendung dieser Polymere hergestellten Beschichtungszusammensetzungen sind gegebenüber denen des Standes der Technik deutlich verbessert. So kann mit einem Lack, der das erfindungsgemäße Polymer beispielsweise in einer Menge von 20 Gew.-% (bezogen auf den Festkörperanteil) enthält, eine Viskosität von höchstens 100 mPa.s bei einer Schergeschwindigkeit von 1.000  $s^{-1}$  erhalten werden, wobei die Trockfilmdicke der ausgehärteten Basislackschicht mindestens 20  $\mu m$  beträgt, ohne daß Läufer zu beobachten sind.

Die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers eingesetzte ethylenisch monofunktionelle Verbindung kann in den Schritten a) und b) gleich oder verschieden sein.

Auch kann die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers eingesetzte ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich oder verschieden sein.

Besonders gute Ergebnisse können erhalten werden, wenn das während der Polymerisation anwesende Polyesterpolyol im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist, die aus Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid stammt. Dies ermöglicht eine besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeit während der Vernetzung.

Eine mögliche Erklärung für diese Tatsache könnte die vergleichsweise starke Acidität der Carboxylgruppe der Trimellithsäure sein.

21.04.99

- 8 -

Besonders geeignete Beispiele für die ethylenisch monofunktionelle Verbindung sind Alkylester oder Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure. Ebenso eignen sich Vinylacetat, Vinyltoluol, Styrol, Acrylamid.

Als Alkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat sind solche mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bevorzugt, wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann.

Als Alkyl(meth)acrylat sind insbesondere Laurylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat und Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat zu nennen.

Besonders bevorzugt sind  $\alpha$ -Ethylhexyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und tert.-Butyl(meth)acrylat.

Als Hydroxyalkyl(meth)acrylat sind bevorzugterweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat zu nennen.

Als ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung werden vorzugsweise Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureester polyfunktioneller Alkohole eingesetzt.

Insbesondere werden Allyl(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat verwendet.

Die zuvor genannten ethylenisch mono- bzw. di- oder multifunktionellen Verbindungen können alleine oder in Abmischung eingesetzt werden.

In Abmischung mit den ethylenisch monofunktionellen Verbindungen oder den ethylenisch di- oder multifunktionellen eignet sich insbesondere ein Polyester oder ein Polyurethan mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der im statistischen Mittel bis zu eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthält.

In Abmischung mit ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindungen eignet sich ebenfalls ein Polyester oder ein Polyurethan mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der im statistischen Mittel mindestens 1,5 polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthält.

Das Molekulargewicht des Polyesters oder des Polyurethans kann durch das Mengenverhältnis und die Funktionalität der eingesetzten Ausgangsverbindungen gesteuert werden.

21.04.99

- 9 -

Die Menge an polymerisierbaren Doppelbindungen im Polyester kann durch die Menge der in den Polyester eingebauten Polyole und/oder Polycarbonsäuren, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, gesteuert werden.

Je nach Viskosität des hergestellten Polyesters kann dieser zur besseren Handhabung in niedrigmolekularen ethylenisch monofunktionellen Verbindungen angelöst werden, die ebenfalls zur Polymerisation verwendet werden. Zur Herstellung des Polyesters eignen sich Polyole ohne polymerisierbare Doppelbindung wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Hexaethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropanediol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 1,3-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolmonoester, Dimethylolpropionsäure und perhydriertem Bisphenol A; Trimethylolpropan und Glycerin; sowie Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Di-(Trimethylolpropan).

Als Polycarbonsäuren ohne polymerisierbare Doppelbindung eignen sich Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Endomethylenetetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dodecandisäure, Dodecandicarbonsäure; dimere und polymere Fettsäuren und Trimellithsäure; sowie die möglichen Anhydride der zuvor genannten Säuren.

Als Polyole mit polymerisierbarer Doppelbindung eignen sich solche, ausgewählt aus der Gruppe

- von 1,4-Butendiol, Dimethylolpropionsäureallylester, Dimethylolpropionsäurevinylester, Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether;
- der Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Polyester; sowie
- Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Milchsäure, Citronensäure oder Dimethylolpropionsäure.

Als Polycarbonsäuren mit polymerisierbarer Doppelbindung eignen sich Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Aconitsäure sowie deren mögliche Anhydride.

21.04.99

- 10 -

Die Menge an polymerisierbaren Doppelbindungen im Polyurethan kann durch die Menge der in dem Polyurethan eingebauten Bausteine, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, gesteuert werden.

Je nach Viskosität des hergestellten Polyurethans kann zur besseren Handhabung in solchen niedrigmolekularen ethylenisch monofunktionellen Verbindungen angelöst werden, die ebenfalls zur Polymerisation verwendet werden.

Zur Herstellung des Polyurethans eignen sich Polyisocyanate aus der Gruppe von 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300).

Als Umsetzungsprodukte mit Polyisocyanat zur Herstellung des Polyurethans eignen sich die aus der Polyurethanchemie bekannten Rohstoffe wie Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, niedrigmolekulare Polyole und Diamine.

Zum Einbau von polymerisierbaren Doppelbindungen können niedrigmolekulare Polyole mit polymerisierbaren Doppelbindungen, Polyesterpolyole, die Bausteine mit polymerisierbaren Doppelbindungen enthalten und auch Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, verwendet werden.

Das Polyesterpolyol kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.000; eine Säurezahl zwischen 35 und 150, besonders bevorzugt zwischen 40 und 120; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280, haben.

Dieses Polyesterpolyol kann keine polymerisierbare Doppelbindung aufweisen und erhältlich sein aus der Umsetzung mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung.

Ebenso ist es möglich, daß das Polyesterpolyol im statistischen Mittel mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül aufweist und erhältlich ist aus der Umsetzung

21.04.99

- 11 -

- i. mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung;
- ii. mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung; oder
- iii. mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung.

Letzteres Polyesterpolyol ist dann zu empfehlen, wenn eine Vernetzung über C-C-Bindungen bevorzugt wird.

Die Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von

- Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Acelainsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Endomethylenetetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dodecandisäure, Dodecandicarbonsäure;
- dimeren und polymeren Fettsäuren sowie Trimellithsäure;

sowie den möglichen Anhydriden hiervon.

Das Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung kann insbesondere ausgewählt sein aus der Gruppe von

- Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Hexaethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 1,3-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolmonoester, Dimethylolpropionsäure und perhydriertem Bisphenol A;
- Trimethylolpropan und Glycerin; sowie
- Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Di-(Trimethylolpropan).

Die mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisende Polycarbonsäure kann ausgewählt werden aus der Gruppe von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Aconitsäure sowie den möglichen Anhydriden hiervon.

Bei dem mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisenden Polyol handelt es sich insbesondere um

- 1,4-Butendiol, Dimethylolpropionsäureallylester, Dimethylolpropionsäurevinylester, Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether;
- Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Polyester; sowie
- Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Milchsäure, Citronensäure oder Dimethylolpropionsäure.

Entsprechend einer weiteren, erfindungsgemäßen Ausführungsform kann das Polyesterpolyol durch mindestens eine Monocarbonsäure modifiziert sein, wobei die Monocarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, isolierten oder konjugierten, linearen oder verzweigten Fettsäuren sowie der Benzoesäure oder Crotonsäure.

Als Fettsäure werden verzweigte oder unverzweigte Monocarbonsäuren mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen bezeichnet. Zu nennen sind insbesondere Linolsäure, Ölsäure, Sojafettsäure, Isononansäure oder Isostearinsäure.

Bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Vernetzer handelt es sich vorzugsweise um ein Aminoplastharz oder ein Polyisocyanat.

Als Polyisocyanat sind besonders 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300) zu nennen. Das Polyisocyanat kann hydrophil modifiziert werden, um so eine gleichmäßigere Vernetzung des Reaktionsproduktes zu erreichen.

Besonders ausgezeichnete Ergebnisse werden mit einem Melaminharz erhalten.

Im Hinblick auf eine industrielle Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers hat es sich als günstig herausgestellt, wenn der Neutralisationsgrad des Polyesterpolyols während des gesamten Herstellungsvorgangs zwischen 30 und 100 %, insbesondere zwischen 50 und 80 %, liegt. Dies ermöglicht eine besonders hohe Konstanz der gewünschten Eigenschaften der hergestellten Polymere.

Die Auswahl des optimalen Neutralisationsgrades kann vom Fachmann durch wenige Laborversuche ermittelt werden.

Die Polymerisation des erfindungsgemäßen Polymers entsprechend den Schritten a) und b) erfolgt anhand der bekannten Verfahren, die für eine radikalische Polymerisation in wäßriger Phase geeignet sind. Zu nennen ist hier das Verfahren der Emulsionspolymerisation.

Es ist auch möglich, jedoch nicht zwingend, daß die Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines Düsenstrahldispersgators oder eines Wasserstrahlémulgators durchgeführt wird. Hierdurch können einheitlichere Teilchengrößen erreicht werden.

Als Polymerisationsinitiatoren können die für die Emulsionspolymerisation üblichen Peroxodisulfate, Wasserstoffperoxid oder auch organische Peroxide verwendet werden. Es sind auch andere Initiatoren wie z.B. Azoisobuttersäuredinitril verwendbar.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Polymerisationsinitiiierung durch ein Redoxsystem erwiesen. Dieses in der Emulsionspolymerisationstechnik gut bekannte Verfahren nutzt die Tatsache aus, daß Hydroperoxide durch geeignete Reduktionsmittel schon bei sehr niedrigen Temperaturen zum radikalischen Zerfall angeregt werden.

Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriummetabisulfit oder dessen Formaldehydanlagerungsprodukt (Na-Hydroxymethansulfonat). Sehr gut geeignet ist auch Isoascorbinsäure. Besonders vorteilhaft ist die Kombination aus tert.-Butylhydroperoxid, (Iso)ascorbinsäure und Eisen(II)sulfat.

Die Verwendung dieser Mischung hat den Vorteil, daß die Polymerisation bei Raumtemperatur gestartet werden kann.

Das erfindungsgemäße Polymer kann insbesondere für wäßrige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in wäßrigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken für die Lackierung von Automobilen.

Die erfindungsgemäßen Polymere verleihen diesen wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalleffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablauen in der Vertikalen, Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch unterschiedliche Klarlacke, gute Schleifriefenabdeckung

und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben, wie Haftungs-, Steinschlag- und Schwitzwasserbeständigkeit, zeigen.

So können die erfindungsgemäßen Polymere ebenso gut für die Herstellung von wäßrigen Klarlacken, Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Um zu Polymeren in nicht-wäßriger Phase zu gelangen, muß den erfindungsgemäßen, in wäßriger Phase vorliegenden Polymeren, entsprechend einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, das Wasser entzogen werden.

Dies kann durch jedes bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, geschehen. Nach dem Wasserentzug kann das erfindungsgemäße Polymer in Pulverform oder als harzartige Masse vorliegen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung wird das in wäßriger Phase vorliegende Polymer in eine flüssige organische Phase überführt. Dies kann durch eine azeotrope Destillation geschehen. Hierbei kann man so verfahren, daß die wäßrige Polymerdispersion bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen Reaktor gegeben wird, der ein Schleppmittel, d.h. ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer Lösemittel, von denen mindestens eines ein Azeotrop mit Wasser bildet, enthält.

Der Reaktor ist mit einer geeigneten Kondensierungsvorrichtung und einem Wasserabscheider mit Rücklauf zum Reaktor ausgestattet. Nach Erreichen der Siedetemperatur des Azeotropes steigt die gasförmige azeotrope Phase (d.h. Schleppmittel und Wasser) in die Kondensierungsvorrichtung auf. Dort kondensiert das Azeotrop und läuft von dort in den Wasserabscheider. Im Wasserabscheider erfolgt eine Phasentrennung zwischen dem Schleppmittel und dem Wasser. Bei einer kontinuierlich durchgeführten azeotropen Destillation fließt das Schleppmittel wieder zurück in den Reaktor, so daß nur geringe Mengen an Schleppmittel eingesetzt werden müssen. Das aus dem Wasserabscheider erhaltene Wasser ist frei von organischen Bestandteilen und kann erneut zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerdispersion eingesetzt werden.

Das Schleppmittel kann aus der Gruppe von Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Pentanol, Hexanol oder Ethylhexanol ausgewählt sein.

Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, daß das Schleppmittel nach erfolgter Überführung in die organische Phase dort verbleibt und für die Verwendung lösemittelhaltiger Be-



schichtungszusammensetzungen von Vorteil ist. Hinsichtlich der weiteren Verwendung dieser in organischen Phase vorliegenden Polymere zur Herstellung von lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei den genannten Schleppmitteln um geeignete Lösemittel.

Dieses Verfahren zeichnet sich aufgrund der gleichzeitigen Wiederverwendung des Schleppmittels und des anfallenden Wassers ohne zusätzliche Verfahrensschritte durch ein außerordentliches Maß an Umweltverträglichkeit aus, da keine zu entsorgende Nebenprodukte entstehen, die im Vergleich mit bekannten Herstellungsverfahren in großen Mengen anfallen.

In einer besonderen Form der azeotropen Destillation wird diese dergestalt durchgeführt, daß die wäßrige Polymerdispersion in ein Gemisch eines Schleppmittels und einem hochsiedenden, organischen Lösemittel gegeben wird. Dieses hochsiedende, organische Lösemittel verhindert während der Überführung in die organische Phase ein Anbacken des Polymers an der Wand des Reaktors.

Das hochsiedende Lösemittel kann aus der Gruppe der Glykolester, wie z.B. Butylglykolacetat und/oder Butyldiglykolacetat ausgewählt sein.

Wie im Falle des Schleppmittels handelt es sich bei dem hochsiedenden Lösemittel ebenfalls um eine für eine lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzung übliche Komponente.

Das auf diese Weise erhältliche erfindungsgemäße Polymer kann insbesondere für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in lösemittelhaltigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

Dieses in organischer Phase vorliegende erfindungsgemäße Polymer verleiht diesen lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalleffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben zeigen.

Die erfindungsgemäßen Polymere können ebenso gut für die Herstellung von lösemittelhaltigen Klarlacken, Coil-Coatingzusammensetzungen und Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

21.04.99

- 16 -

Eine weitere Besonderheit des erfindungsgemäßen Polymers liegt in seiner hohen Scherbeständigkeit. Diese Eigenschaft ermöglicht erstmals eine Verwendung solcher Polymere zur Herstellung von Pigmentzubereitungen, insbesondere als Anreibemittel für Tönpasten. Hierdurch wird erreicht, daß die so hergestellten Tönpasten einen hohen Pigmentgehalt bei gleichzeitig niedriger Viskosität aufweisen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

#### **BEISPIELE:**

##### **Herstellung der Ausgangsprodukte**

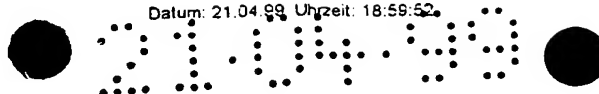
###### **Polyesterdispersion 1:**

In einem 10 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 292,2 g 1,6-Hexandiol, 1386,9 g einer dimerisierten Fettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema) und 1238,3 g Di-Trimethylolpropan eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 220°C. Bei einer Säurezahl unter 10 wird abgekühlt. Bei 150 °C werden 475,5 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die maximale Veresterungstemperatur beträgt 170 °C. Bei einer Säurezahl von 40 wird abgekühlt. Man erhält einen Polyester mit einem berechneten Molekulargewicht von 1400 und einer Hydroxylzahl von 250.

Bei einer Temperatur unterhalb 100 °C werden eine Mischung aus 124 g Dimethylethanolamin und 4012 g vollentsalztem Wasser zudosiert und nachfolgend 1902 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 35 % (60 Minuten bei 120 °C) und einem pH-Wert von 5,60. Der Neutralisationsgrad beträgt 60%.

###### **Polyesterdispersion 2:**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rührer und Füllkörperkolonne werden 332,8 g Neopentylglykol, 283,2 g 1,6 Hexandiol, 696 g einer dimerisierten Fettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema) und 184,2 g Hexahydrophthalsäureanhydrid eingewogen und so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 220 °C. Bei einer Säurezahl unter 10 wird abgekühlt. Bei 150 °C werden 307,2 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und so aufge-



- 17 -

heizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100 °C nicht überschreitet. Die max. Veresterungstemperatur beträgt 180 °C. Bei einer Säurezahl von 30 wird abgekühlt. Man erhält einen Polyester mit einem berechneten Molekulargewicht von 1870 und einer Hydroxylzahl von 83.

Bei einer Temperatur unterhalb 100 °C werden eine Mischung aus 42,7 g Dimethylethanolamin und 1380 g vollentsalztem Wasser zudosiert und nachfolgend 1910 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30 % (60 Minuten bei 120 °C) und einem pH-Wert von 5,53. Der Neutralisationsgrad beträgt 60 %.

#### **Polyurethandispersion 1:**

In einem 6 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler werden 602,3 g eines Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1440 auf Basis einer dimerisierten Fettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema) und 1,6-Hexandiol mit einer Säurezahl unter 3, 56 g Dimethylolpropionsäure, 306,2 g Tetramethylxylendiisocyanat, 241 g Methyl-ethylketon und 0,9 g Dibutylzinndilaurat eingewogen. Diese Mischung wird solange bei 80 °C gehalten, bis der Isocyanatgehalt 2,35 % beträgt. Anschließend werden 90,4 g Trimethylolpropan und 23 g Methyl-ethylketon zugegeben und bei 80 °C auf einen Isocyanatgehalt von < 0,03 % gefahren. Danach werden eine Mischung aus 33,5 g Dimethylethanolamin und 1085 g vollentsalztem Wasser und anschließend 1598 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Nach einer Vakuumdestillation, in der das Methyl-ethylketon entfernt wird, erhält man eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 28 % (60 Minuten bei 120 °C).

#### **Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere**

##### **Polymerdispersion 1:**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß werden 720 g der Polyesterdispersion 1 eingewogen und unter Rühren nacheinander 106 g Butylacrylat, 16,5 g Methylmethacrylat, 3,5 g Allylmethacrylat und 119 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,38 g Ascorbinsäure und 13,1 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0025 g Eisen II-Sulfat und 12,6 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 0,63 g Tert-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 14,4 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 41 °C.

21.04.99

- 18 -

Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation werden bei 30 °C nacheinander 227,1 g Butylacrylat, 24,9 g Hydroxyethylacrylat und 252 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,76 g Ascorbinsäure und 26,2 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,005 g Eisen II-Sulfat und 25,6 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 1,26 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 28,8 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 45 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation wird bei 35 °C eine Mischung aus 0,38 g Ascorbinsäure und 20 g vollentsalztem Wasser in 5 Minuten zudosiert.

Nach 15 Minuten werden 303 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 718 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 5 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und 6,4 g Dimethylethanolamin zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 26 % (60 Minuten bei 120°C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

#### **Polymerdispersion 2:**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß werden 720 g der Polyesterdispersion 1 eingewogen und unter Rühren nacheinander 126 g Butylacrylat und 119 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,38 g Ascorbinsäure und 13,1 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0025 g Eisen II-Sulfat und 12,6 g vollentsalztem Wasser zugegeben.

Anschließend wird eine Mischung aus 0,63 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 14,4 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 39 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation werden bei 30 °C nacheinander 195,3 g Butylacrylat und 56,7 g Ethylenglykoldimethacrylat zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,76 g Ascorbinsäure und 26,2 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,005 g Eisen II-Sulfat und 25,6 g vollentsalztem Wasser zugegeben.

Anschließend wird eine Mischung aus 1,26 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 28,8 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 59 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation wird bei 35 °C eine Mischung aus 0,38 g Ascorbinsäure und 20 g vollentsalztem Wasser in 5 Minuten zudosiert.

Nach 15 Minuten werden 303 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 641 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei 80 °C 5 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und 6,4 g Dimethylethanolamin zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 34 % (60 Minuten bei 120 °C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

### **Polymerdispersion 3:**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß werden 720 g der Polyesterdispersion 1 eingewogen und unter Rühren nacheinander 252,8 g Butylacrylat, 7,8 g Hexandioldiacrylat und 240 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,79 g Ascorbinsäure und 23,5 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0034 g Eisen II-Sulfat und 26,1 g vollentsalztem Wasser zugegeben.

Anschließend wird eine Mischung aus 1,87 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 29,5 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 46 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation werden bei 30 °C nacheinander 221 g Butylacrylat, 39,1 g Ethylenglykoldimethacrylat und 310 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,79 g Ascorbinsäure und 23,5 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,0034 g Eisen II-Sulfat und 26,1 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 1,87 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 29,5 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 44 °C.

Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation wird bei 35 °C eine Mischung aus 0,4 g Ascorbinsäure und 12 g vollentsalztem Wasser in 5 Minuten zudosiert.

Nach 15 Minuten werden 31,1 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 290 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei 80 °C 5 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und 6,4 g Dimethylethanolamin zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 31 % (60 Minuten bei 120 °C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

21.04.99

- 20 -

**Polymerdispersion 4:**

In einem 4 l Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und einem Zulaufgefäß werden 720 g der Polyesterdispersion 1 eingewogen und unter Rühren nacheinander 453,6 g Butylacrylat und 446 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 1,37 g Ascorbinsäure und 47,2 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,009 g Eisen II-Sulfat und 45,4 g vollentsalztem Wasser zugegeben.

Anschließend wird eine Mischung aus 2,27 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 51,8 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 58 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation werden bei 30 °C nacheinander 50,4 g Methylmethacrylat und 240 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Danach werden eine Mischung aus 0,15 g Ascorbinsäure und 5,2 g vollentsalztem Wasser und eine Mischung aus 0,001 g Eisen II-Sulfat und 5 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Anschließend wird eine Mischung aus 0,25 g tert.-Butylhydroperoxid (70 %ig in Wasser) und 5,8 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Polymerisation gestartet. Die Temperatur steigt bis 34 °C. Eine Stunde nach Erreichen der Maximaltemperatur der Polymerisation wird bei 35 °C eine Mischung aus 0,4 g Ascorbinsäure und 12 g vollentsalztem Wasser in 5 Minuten zudosiert.

Nach 15 Minuten werden 120 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® der Firma Dyno Cytec) und 334 g vollentsalztes Wasser dem Ansatz zugegeben. Es wird auf 80 °C erhitzt und bei 80 °C 5 Stunden kondensiert. Danach wird abgekühlt und 6,4 g Dimethylethanolamin zugegeben.

Man erhält eine stabile Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30 % (60 Minuten bei 120 °C). Eine Probe dieser Dispersion mit Tetrahydrofuran verdünnt zeigt eine starke Trübung.

**Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere****Anwendungsbeispiel 1:**

Zur Herstellung eines Metallic-Wasserbasislackes werden 107,1 g der Polyurethandispersion 1 und 288,5 g der erfindungsgemäßen Polymerdispersion 1, eine Mischung aus 50 g Polyesterdispersion 2, 0,4 g Dimethylethanolamin und 35 g vollentsalztem Wasser, 16,6 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec), 42,9 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze, vorher angeteigt in 56,2 g Butylglykol und 31,6 g n-Butanol und einer Mischung aus 24,6 g eines handelsüblichen Acrylatverdickers (Latekoll® D der Firma BASF) und 46 g vollentsalztem Wasser zu einem Lack ver-

21.04.99

- 21 -

arbeitet. Mit Dimethylethanolamin wird der pH-Wert auf 8,00 bis 8,30 und mit vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität von 101 mPas eingestellt (gemessen bei 1000 s<sup>-1</sup>).

**Anwendungsbeispiel 2:**

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 220,6 g der erfindungsgemäßen Polymerdispersion 2.

**Anwendungsbeispiel 3:**

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 241,9 g der erfindungsgemäßen Polymerdispersion 3.

**Anwendungsbeispiel 4:**

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 250 g der erfindungsgemäßen Polymerdispersion 4.

**Vergleichsbeispiel 1:**

Es wird so verfahren wie in Beispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 250 g einer Microgeldispersion, hergestellt entsprechend dem Beispiel 4b) aus der EP-0 808 333 B1.

**Vergleichsbeispiel 2:**

Es wird so verfahren wie in Lackbeispiel 1. Jedoch werden die 288,5 g Polymerdispersion 1 ausgetauscht durch 125 g einer Microgeldispersion, hergestellt entsprechend dem Beispiel 4b) aus der EP-0 808 333 und 110,3 g einer Microgeldispersion, hergestellt aus dem Beispiel 9 aus der DE 39 40 316.

**Vergleichsbeispiel 3**

Zu der in Beispiel 4b) aus EP-0 808 333 B1 angegebenen Menge an hergestellter Microgeldispersion werden anschließend 492 g eines handelsüblichen Melaminharzes (Cymel® 327 der Firma Dyno Cytec) und 500 g vollentsalztes Wasser zugegeben und der Ansatz auf 80 °C aufgeheizt. Bei Erreichen der Temperatur von 80 °C koaguliert der Ansatz und ist so einer weiteren Verarbeitung nicht zugänglich.

21.04.99

- 22 -

**Prüfung der Haftung unter Pulver/Pulverslurry:**

Die nach den zuvor beschriebenen Anwendungs- und Vergleichsbeispielen hergestellten wäßrigen Basislacke werden jeweils auf zwei mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack (Enviro Prime der Firma PPG) und einem handelsüblichen Füller lackierte Stahlbleche mit einer Größe von 10 x 20 cm so gespritzt, daß Lackfilme mit einer Trockenfilmdicke von 12 - 15 µm erhalten werden. Die applizierten Naßfilme werden nach einer Vortrockenzeit von 5 min bei 60 °C jeweils mit einem handelsüblichen Pulverklarlack (PCC 10106 der Fa. PPG, Trockenschichtdicke 65 µm) und einer Pulverklarlackslurry (hergestellt nach dem Beispiel aus der DE 196 13 547 C2, Trockenschichtdicke 40 µm) lackiert und nach einer Vortrocknung von 10 Minuten bei 60°C anschließend 30 Minuten bei 140 °C eingebrannt.

Die fertigen Lacke werden entsprechend der EN/ISO-Vorschrift 2409 (mittels Gitterschnitt) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle abgegeben. Hierbei bedeuten "Gt 0" sehr gut und "Gt 5" völlig unbrauchbar. Der von der Automobilindustrie akzeptierte Grenzwert liegt bei Gt 1.

**Prüfung der Neigung zum "mud-cracking" unter Pulverslurry:**

Die nach den zuvor beschriebenen Anwendungs- und Vergleichsbeispielen hergestellten wäßrigen Basislacke werden jeweils auf ein mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack (Enviro Prime der Firma PPG) und einem handelsüblichen Füller lackierte Stahlbleche mit einer Größe von 20 x 50 cm so gespritzt, daß eine Trockenschichtdicke von 15 µm erhalten wird. Anschließend wird mit einer Pulverklarlackslurry (hergestellt nach dem Beispiel aus der DE 196 13 547 C2, Trockenschichtdicke 45 µm) lackiert. Nach einer Vortrocknung von 10 Minuten bei 50 °C werden die Schichten anschließend 30 Minuten bei 150 °C eingebrannt.

Das Auftreten von "mud-cracking" wird visuell beurteilt.



**Prüfung der Laufsicherheit:**

Die nach den zuvor beschriebenen Anwendungs- und Vergleichsbeispielen hergestellten wässrigen Basislacke werden mittels eines Spritzautomaten mit Druckluftzerstäubung auf eine senkrecht stehende Lochtafel mit einer keilförmig aufgebauten Trockenschichtdicke von 10 - 35  $\mu\text{m}$  appliziert. Nach 3 Minuten Ablüften werden die Bleche senkrecht stehend 5 Minuten bei 80 °C vorgetrocknet und anschließend 10 Minuten bei 130 °C eingebrannt. Es wird die Schichtdicke des Basislackes angegeben, bei der die ersten Läufer beobachtet werden.

In der nachfolgenden Tabelle I sind die Ergebnisse der einzelnen Tests aufgeführt.

**Tabelle I**

Lackbeispiele	Viskosität (bei 1000 s <sup>-1</sup> )	Haftung unter Slurry	mud-cracking	Haftung unter Pulver	Läufer- grenze
Beispiel 1	101 mPas	Gt 0 - 1	nein	Gt 0 - 1	30 $\mu\text{m}$
Beispiel 2	99 mPas	Gt 0 - 1	nein	Gt 0 - 1	29 $\mu\text{m}$
Beispiel 3	103 mPas	Gt 0 - 1	nein	Gt 0 - 1	32 $\mu\text{m}$
Beispiel 4	103 m Pas	Gt 0	nein	Gt 0	27 $\mu\text{m}$
Vergleichsbsp. 1	101 mPas	Gt 2	nein	Gt 2	14 $\mu\text{m}$
Vergleichsbsp. 2	98 mPas	Gt 5	ja	Gt 5	18 $\mu\text{m}$

21.04.99

- 24 -

Die Tabelle I zeigt deutlich, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Polymere Lackierungen erhalten werden, die sich durch eine sehr guten Haftung unter Klarlacken auf Basis von Pulver oder Pulverslurry auszeichnen.

Ferner zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele eine sehr gute Aluminiumorientierung sowie einen ausgezeichneten Decklackstand.

21.04.99

183/98004-1  
21. April 1999

## P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
  - a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
    - i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
    - ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;in Gegenwart eines Polyesterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird; und
  - b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
    - iii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.
- 2) Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
  - a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
    - i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;in Gegenwart eines Polyesterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird; und
  - b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

21.04.99

- 2 -

- ii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
  - iii) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;
- durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.
- 3) Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus
    - i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
    - ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;in Gegenwart eines Polyesterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird; und
  - b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
    - iii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
    - iv) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iv) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.
- 4) Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
- a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wässriger Phase einer Monomerenmischung aus
    - i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

21.04.99

- 3 -

- in Gegenwart eines Polyesterpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10.000, einer Säurezahl zwischen 22 und 224 und einer OH-Zahl zwischen 60 bis 400 durchgeführt wird; und
- b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
- ii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
- durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (ii) 100 Gew.-% beträgt;
- gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.
- 5) Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich ist.
- 6) Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) verschieden ist.
- 7) Polymer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich ist.
- 8) Polymer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten in den Schritten a) und b) verschieden ist.
- 9) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist, die aus Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid stammt.
- 10) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkylester oder Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure.
- 11) Polymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung Vinylacetat, Vinyltoluol, Styrol, Acrylamid oder ein Alkyl-



(meth)acrylat oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ist.

- 12) Polymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von Laurylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat und Trimethylcyclohexyl(meth)acrylat.
- 13) Polymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von  $\alpha$ -Ethylhexyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und tert.-Butyl(meth)acrylat.
- 14) Polymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat.
- 15) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureestern von polyfunktionellen Alkoholen.
- 16) Polymer nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Allyl(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat ist.
- 17) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung teilweise ein Polyester oder ein Polyurethan ist mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der bzw. das im statistischen Mittel bis zu eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthält.
- 18) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung teilweise ein Polyester oder ein Polyurethan ist mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als

21.04.99

- 5 -

3, der bzw. das im statistischen Mittel mindestens 1,5 polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthält.

- 19) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.000; eine Säurezahl zwischen 35 und 150, besonders bevorzugt zwischen 40 und 120; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280, hat.
- 20) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol keine polymerisierbare Doppelbindung aufweist und erhältlich ist aus der Umsetzung mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung.
- 21) Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol im statistischen Mittel mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül aufweist und erhältlich ist aus der Umsetzung
- mindestens einer Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung;
  - mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung; oder
  - mindestens einer Polycarbonsäure mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung mit mindestens einem Polyol mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung.
- 22) Polymer nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure ohne polymerisierbare Doppelbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von
- Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dodecandisäure, Dodecandicarbonsäure;
  - dimeren und polymeren Fettsäuren sowie Trimellithsäure; sowie den möglichen Anhydriden hiervon.

21.04.99

- 6 -

23) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ohne polymerisierbare Doppelbindung ausgewählt ist aus der Gruppe von

- Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Hexaethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 1,3-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolmonoester, Dimethylolpropionsäure und perhydriertem Bisphenol A;
- Trimethylolpropan und Glycerin; sowie
- Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Di-(Trimethylolpropan).

24) Polymer nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisende Polycarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe von Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Aconitsäure sowie den möglichen Anhydriden hiervon.

25) Polymer nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisende Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe

- von 1,4-Butendiol, Dimethylolpropionsäureallylester, Dimethylolpropionsäurevinylester, Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether;
- der Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Polyester; sowie
- Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Milchsäure, Citronensäure oder Dimethylolpropionsäure.

26) Polymer nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterpolyol durch mindestens eine Monocarbonsäure modifiziert ist, ausgewählt aus der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, isolierten oder konjugierten, linearen oder verzweigten Fettsäuren sowie der Benzoesäure oder Crotonsäure.



21.04.99

- 7 -

- 27) Polymer nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure 5 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist und insbesondere Linolsäure, Ölsäure, Sojafettsäure, Isononansäure oder Isostearinsäure ist.
- 28) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Aminoplastharz oder ein Polyisocyanat ist.
- 29) Polymer nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminoplastharz ein Melaminharz ist.
- 30) Polymer nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300).
- 31) Polymer nach Anspruch 28 oder 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat hydrophil modifiziert ist.
- 32) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des Polyesterpolyols während des gesamten Herstellungsvorgangs zwischen 30 und 100 %, insbesondere zwischen 50 und 80 %, liegt.
- 33) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation als Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines Düsenstrahldispersgators oder eines Wasserstrahlemulgators durchgeführt wird.
- 34) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation entsprechend den Schritten a) und b) als Redoxpolymerisation unter Verwendung von Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat und mindestens eines Hydroperoxids durchgeführt wird.
- 35) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in eine wasserfreie Form überführt wird.

21.04.99

35

- 8 -

- 36) Verwendung eines Polymers nach einem der vorhergehenden Ansprüche für wäßrige oder lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen.
- 37) Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 35 für wäßrige oder lösemittelhaltige Basislacke, Effektbasislacke oder Klarlacke in der Automobilindustrie.
- 38) Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 35 für wäßrige oder lösemittelhaltige Pigmentzubereitungen.